

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference K99-292	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/03234	International filing date (day/month/year) 16 June 1999 (16.06.99)	Priority date (day/month/year) 18 June 1998 (18.06.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/38		
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 02 November 1999 (02.11.99)	Date of completion of this report 24 July 2000 (24.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/03234

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-17, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 5-7, as originally filed
pages 9,10, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1,2,4,8, filed with the letter of 29 May 2000 (29.05.2000)
- ☒ the drawings:
pages 1,2, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 3
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 2, 4-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 2, 4-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 2, 4-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The invention described in Claims 1, 2 and 4-10 is novel and involves an inventive step.

Neither of the documents cited in the international search report discloses a method for producing a hydrogen-occluding alloy for an alkaline storage battery wherein particles of a hydrogen-occluding alloy represented by compositional formula $M_mNi_xCo_yMn_zM_{1-z}$ are treated with an acid solution which contains at least one nickel compound and/or cobalt compound, and then sintered by heat treatment in an atmosphere of hydrogen at a temperature no higher than the melting point of the hydrogen occluding alloy, or a hydrogen occluding alloy for an alkaline storage battery which has a sintered surface region and a bulk region covered by the surface region, with the ratio of the total percentage of Ni, Co and Mn atoms present in the surface region (a) and the total percentage of Ni, Co and Mn atoms present in the bulk region (b) satisfying certain conditions, and manganese atoms present in the surface region, nor are these features obvious.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/03234

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP,10-162820A [P,X]	19 June 1998 (19.06.1998)	29 November 1996 (29.11.1996)	

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

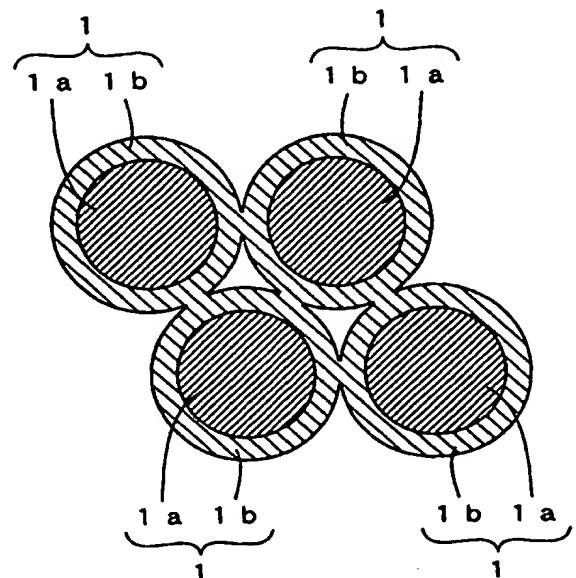
(51) 国際特許分類6 H01M 4/38	A1	(11) 国際公開番号 WO99/66573 (43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03234 (22) 国際出願日 1999年6月16日(16.06.99) (30) 優先権データ 特願平10/171527 1998年6月18日(18.06.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 井本輝彦(IMOTO, Teruhiko)(JP/JP) 尾内倍太(OUCHI, Masutaka)(JP/JP) 加藤菊子(KATO, Kikuko)(JP/JP) 東山信幸(HIGASHIYAMA, Nobuyuki)(JP/JP) 木本 衛(KIMOTO, Mamoru)(JP/JP) 藤谷 伸(FUJITANI, Shin)(JP/JP) 西尾晃治(NISHIO, Koji)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka, (JP)	(74) 代理人 松川克明(MATSUKAWA, Katsuaki) 〒550-0003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番3号 松川特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書	

(54) Title: HYDROGEN ABSORBING ALLOY FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND HYDROGEN ABSORBING ALLOY ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法

(57) Abstract

A hydrogen absorbing alloy for an alkaline storage battery having a crystal structure of CaCu_5 type and a composition represented by the formula: $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}$, wherein M represents at least one element selected from aluminum Al and copper Cu, x represents the composition ratio of nickel Ni and $3.0 \leq x \leq 5.2$, y represents the composition ratio of cobalt Co and $0 \leq y \leq 1.2$, z represents the composition ratio of manganese Mn and $0.1 \leq z \leq 0.9$, with the proviso that the sum of x, y and z satisfies the equation $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$, which comprises a surface region and a bulk region covered by the surface region, wherein when sums of composition ratios of Ni, Co and Mn in the surface region and the bulk region are denoted by a and b, respectively, the equation $a/b \geq 1.2$ is satisfied.



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

23 December 1999 (23.12.99)

International application No.:

PCT/JP99/03234

Applicant's or agent's file reference:

K99-292

International filing date:

16 June 1999 (16.06.99)

Priority date:

18 June 1998 (18.06.98)

Applicant:

IMOTO, Teruhiko et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

02 November 1999 (02.11.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

E P



P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 K99-292	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/03234	国際出願日 (日.月.年) 16.06.99	優先日 (日.月.年) 18.06.98
出願人(氏名又は名称) 三洋電機株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01M4/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01M4/24-4/26, 4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 10-106557, A (三洋電機株式会社), 24. 4月. 1998 (24. 04. 98), 請求項1, 3, 段落 【0021】-【0038】 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5
X Y	J P, 10-21907, A (中央電気工業株式会社), 23. 1 月. 1998 (23. 01. 98), 請求項2, 段落【0012】 -【0014】, 【0021】, 【0025】-【0029】, 【0076】 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5
Y	J P, 10-149824, A (松下電器産業株式会社), 2. 6 月. 1998 (02. 06. 98), 請求項1, 2, 4, 5, 段落 【0011】, 【0038】-【0039】 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 09. 99

国際調査報告の発送日

28.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井美知子

4 X 7141

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-287909, A (ヴァルタ バッテリー アクチュエ ゲゼルシャフト), 1. 11月. 1996 (01. 11. 96), 特許請求の範囲&EP, 736919, A1&DE, 195128 41, A1&US, 5738953, A	1-7
Y	J P, 9-213319, A (松下電器産業株式会社), 15. 8 月. 1997 (15. 08. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
X Y	J P, 9-63573, A (株式会社豊田自動織機製作所), 7. 3月. 1997 (7. 03. 97), 請求項1, 5, 段落【0 007】, 実施例5-実施例9 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7 3, 4
X Y	J P, 9-237628, A (三洋電機株式会社), 9. 9月. 1 997 (09. 09. 97), 請求項1, 3, 段落【0014】, 【0027】, 表1, 2, 3 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7 3, 4
X Y	J P, 10-50309, A (株式会社ユアサコーポレーショ ン), 20. 2月. 1998 (20. 02. 98), 特許請求の範囲, 段落【0016】-【0019】 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5
X Y	J P, 9-330713, A (三洋電機株式会社), 22. 12 月. 1997 (22. 12. 97), 請求項1, 段落【0008】, 【0013】-【0015】 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 2-5
P, X	J P, 10-162820, A (三洋電機株式会社), 19. 6月. 1998 (19. 06. 98), 請求項1, 4, 6, 段落【0026】-【0029】, 【0055】 (ファミリーなし)	1-7
X Y	WO, 97/50135, A1 (三洋電機株式会社), 31. 12 月. 1997 (31. 12. 97), 全文 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5

4T

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 11 AUG 2000	
WIPO	PCT

出願人又は代理人 の書類記号 K99-292	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/03234	国際出願日 (日.月.年) 16.06.99	優先日 (日.月.年) 18.06.98
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ H01M4/38		
出願人 (氏名又は名称) 三洋電機株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で 3 ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input checked="" type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.11.99	国際予備審査報告を作成した日 24.07.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 酒 井 美 知 子	4 X 7141
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-17 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 5-7 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 9, 10 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1, 2, 4, 8 項、 29.05.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1, 2 ~~ページ~~/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ~~ページ~~/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ~~ページ~~/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 3 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1, 2, 4-10	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1, 2, 4-10	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1, 2, 4-10	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1, 2, 4-10記載の発明は、新規性、進歩性を有する。
組成式 $MmNi_xCo_yMn_zM_{1-z}$ の水素吸蔵合金粒子を、ニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させた酸性溶液中で処理した後、水素雰囲気中で水素吸蔵合金の融点以下の温度で熱処理して焼結してアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を製造すること、及び、焼結された表面領域と、この表面領域に被覆されたバルク領域をとを有し、表面領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率の和(a)と、バルク領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率の和(b)の比が所定の条件を満たし、かつ、表面領域にマンガン原子が存在するアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されておらず、また、自明な事項でもない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
J P, 10-162820, A 「P, X」	19. 06. 98	29. 11. 96	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

請求の範囲

1. (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl、銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、焼結された表面領域と、この表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在していること特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。
2. (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl、銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金の粒子を得る第1工程と、上記の水素吸蔵合金の粒子をニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させた酸性溶液中で処理する第2工程と、上記の酸性溶液中で処理した水素吸蔵合金の粒子を水素雰囲気中でこの水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結する第3工程とを行い、焼結された表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合に、

a / b \geq 1 . 2 1 の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在する水素吸蔵合金を製造することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

3 . (削除)

4 . (補正後) 請求の範囲第 2 項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させるにあたり、その添加量を水素吸蔵合金の粒子に対して 0 . 3 ~ 5 . 0 重量 % の範囲になるようにしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

5 . 請求の範囲第 2 項に記載したアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第 2 工程における酸性溶液の p H を 0 . 7 ~ 2 . 0 の範囲にしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

6 . 請求の範囲第 1 項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が導電性芯体に充填されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

7 . 請求の範囲第 1 項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を導電性芯体に充填させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

8 . (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、M はアルミニウム Al , 銅 Cu から選択される少なくとも一種の元素、x はニッケル Ni の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、y はコバルト Co の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、z はマンガン Mn の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記 x、y、z の合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表され、融点が 1100°C 以上のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、焼結された表面領域と、この表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域における Ni , Co , Mn の各原子の

存在比率の和を a 、バルク領域における Ni 、 Co 、 Mn の各原子の存在比率の和を b とした場合、 $a/b \geq 1.21$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在していること特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

9. 請求の範囲第8項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が導電性芯体に充填されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

10. 請求の範囲第8項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を導電性芯体に充填させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ^o H01M4/38		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ^o H01M4/24-4/26, 4/38		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996		
日本国公開実用新案公報 1971-1999		
日本国登録実用新案公報 1994-1999		
日本国実用新案登録公報 1996-1999		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 10-106557, A (三洋電機株式会社), 24. 4月. 1998 (24. 04. 98), 請求項1, 3, 段落 【0021】 - 【0038】 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5
X Y	JP, 10-21907, A (中央電気工業株式会社), 23. 1 月. 1998 (23. 01. 98), 請求項2, 段落【0012】 - 【0014】, 【0021】, 【0025】 - 【0029】, 【0076】 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5
Y	JP, 10-149824, A (松下電器産業株式会社), 2. 6 月. 1998 (02. 06. 98), 請求項1, 2, 4, 5, 段落 【0011】, 【0038】 - 【0039】 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 09. 99	国際調査報告の発送日 28.09.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 酒井美知子 印	4X 7141
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J-P97/02146

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01M 4/26, 4/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01M 4/26, 4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の 号
A	J P, 6-88150, A, (中央電気工業株式会社) 29. 3月. 1994 (29. 03. 94) (ファミリーなし)	1-43

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 97

国際調査報告の発送日

17.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁 査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4K

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



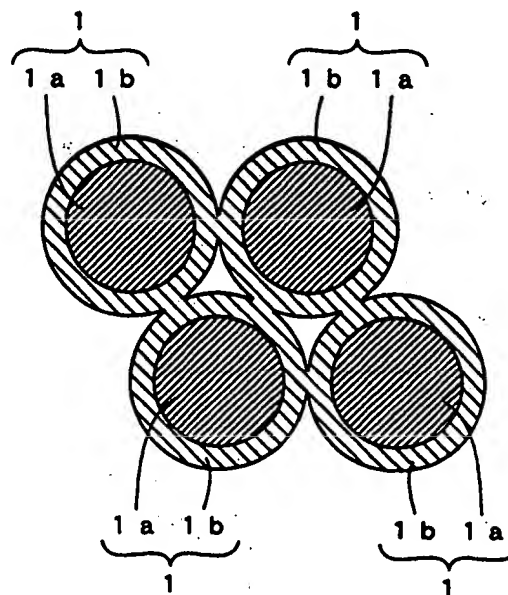
<p>(51) 国際特許分類6 H01M 4/38</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/66573</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03234</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月16日(16.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/171527 1998年6月18日(18.06.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 井本輝彦(IMOTO, Teruhiko)(JP/JP) 尾内倍太(OUCHI, Masutaka)(JP/JP) 加藤菊子(KATO, Kikuko)(JP/JP) 東山信幸(HIGASHIYAMA, Nobuyuki)(JP/JP) 木本 衛(KIMOTO, Mamoru)(JP/JP) 藤谷 伸(FUJITANI, Shin)(JP/JP) 西尾晃治(NISHIO, Koji)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 松川克明(MATSUKAWA, Katsuaki) 〒550-0003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番3号 松川特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p>

(54) Title: HYDROGEN ABSORBING ALLOY FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND HYDROGEN ABSORBING ALLOY ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法

(57) Abstract

A hydrogen absorbing alloy for an alkaline storage battery having a crystal structure of CaCu_2 type and a composition represented by the formula: $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}$, wherein M represents at least one element selected from aluminum Al and copper Cu, x represents the composition ratio of nickel Ni and $3.0 \leq x \leq 5.2$, y represents the composition ratio of cobalt Co and $0 \leq y \leq 1.2$, z represents the composition ratio of manganese Mn and $0.1 \leq z \leq 0.9$, with the proviso that the sum of x, y and z satisfies the equation $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$, which comprises a surface region and a bulk region covered by the surface region, wherein when sums of composition ratios of Ni, Co and Mn in the surface region and the bulk region are denoted by a and b, respectively, the equation $a/b \geq 1.2$ is satisfied.



CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl, 銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が、表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有するようにし、この表面領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たすようにした。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法

技術分野

この発明は、アルカリ蓄電池用の負極材料として使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法に関するものであり、特に、水素吸蔵合金に処理を施し、初期における水素吸蔵合金の活性度を高め、この水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池における初期の放電容量を大きくさせると共に、高率放電特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

背景技術

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、近年においては、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて2倍以上の高容量を有し、またカドミウムを使用しないため環境安全性にも優れているという点から、負極材料に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

そして、このようなニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器に使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。

ここで、このニッケル・水素蓄電池においては、その負極材料に使用する水素吸蔵合金として、希土類元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)を用いたMm系の水素吸蔵合金や、ラーベス(Laves)相系の水素吸蔵合金等が使用されていた。

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に自然酸化等によってその表面

に酸化物の被膜が形成されやすく、このように表面に酸化物の被膜が形成された水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金電極を作製し、この水素吸蔵合金電極をニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合、初期における水素吸蔵合金の活性度が低く、ニッケル・水素蓄電池における初期の電池容量が低くなる等の問題があった。

このため、近年においては、特開平 5-225975 号公報に示されるように、水素吸蔵合金を塩酸等の酸性溶液中に浸漬させて、水素吸蔵合金の表面における酸化物の被膜を除去することが提案されている。

ここで、このように水素吸蔵合金を酸性溶液中に浸漬させて、この水素吸蔵合金の表面における酸化物の被膜を除去した場合、水素吸蔵合金の表面に活性な金属ニッケル Ni や金属コバルト Co 等が出現するようになるが、この活性な金属ニッケルや金属コバルトが再度酸化されてしまい、初期における水素吸蔵合金の活性度を十分に向上させることができず、依然としてニッケル・水素蓄電池における初期の電池容量が低いという問題があった。

また、上記のように水素吸蔵合金の表面における酸化物の被膜が除去されて、活性な金属ニッケルや金属コバルト等が出現すると、水素吸蔵合金の粒子相互の電気化学的な接触抵抗が低減して、ニッケル・水素蓄電池における高率放電特性が若干向上するが、水素吸蔵合金の粒子相互の接触が充分ではないため、依然として水素吸蔵合金の粒子相互間における接触抵抗が大きく、高率放電特性を大きく改善することはできなかった。

発明の開示

この発明は、負極材料に水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池における上記のような様々な問題を解決するものである。

すなわち、この発明は、アルカリ蓄電池の負極材料に用いる水素吸蔵合金の初期の活性度を高め、この水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池にお

いて、初期における電池容量を大きくさせると共に、高率放電特性を向上させることを目的としている。

この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金は、 CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl, 銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金であって、表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率(atm%)の和をa、バルク領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率(atm%)の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たしている。

ここで、この水素吸蔵合金における表面領域とバルク領域とは、走査型透過電子顕微鏡(TEM)による観察によって明確に区別され、表面領域とバルク領域とにおいては組成が異なっており、通常、表面領域は水素吸蔵合金の表面から略80nmのところまでに形成される。

そして、この発明において表面領域とバルク領域とを定めるにあたっては、水素吸蔵合金粒子の表面から中心に向かって数nm間隔毎に、走査型透過電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析計を用いて分析を行い、各測定点における金属元素の存在比率を求め、ある測定点より内部の領域においては金属元素の存在比率が一定となり、この測定点を境界として、この測定点より表面側を表面領域、この測定点より内部側をバルク領域として定めた。

ここで、上記の表面領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率(atm%)の和aは、水素吸蔵合金粒子の表面と上記の境界との中間点において測定した値であり、またバルク領域におけるNi, Co, Mnの

各原子の存在比率 (atm%) の和 b は、上記のように金属元素の存在比率が一定になる境界より水素吸蔵合金粒子の内部において測定した値である。

そして、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金のように、 CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、 M はアルミニウム Al 、銅 Cu から選択される少なくとも一種の元素、 x はニッケル Ni の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、 y はコバルト Co の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、 z はマンガン Mn の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記 x 、 y 、 z の合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極材料に用いると、アルカリ電解液中において水素吸蔵合金が腐食するのが抑制され、この水素吸蔵合金に吸蔵される水素の量が低下するのが抑制される。

また、この水素吸蔵合金において、上記のように表面領域における Ni 、 Co 、 Mn の各原子の存在比率 (atm%) の和を a 、バルク領域における Ni 、 Co 、 Mn の各原子の存在比率 (atm%) の和を b とした場合に、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たすと、水素吸蔵合金の表面領域に活性な Ni や Co が多く存在して、水素吸蔵合金における初期の活性度が向上し、この水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池においてその初期における電池容量が大きくなる。

また、この発明のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法においては、 CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、 M はアルミニウム Al 、銅 Cu から選択される少なくとも一種の元素、 x はニッケル Ni の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、 y はコバルト Co の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、 z はマンガン Mn の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記 x 、 y 、 z の合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金の粒子を得る第1工程と、上記の水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理する第2工程と、酸性溶液

中で処理した水素吸蔵合金の粒子を、水素雰囲気中でこの水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結する第3工程とを行うことにより、表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、表面領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率(atm%)の和をa、バルク領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率(atm%)の和をbとした場合に、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たすアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を得るようにしている。

ここで、上記の第1工程において、水素吸蔵合金の粒子を得るにあたっては、アルゴン雰囲気のアーク炉で作製した水素吸蔵合金の塊を粉碎して水素吸蔵合金の粒子を得る他、ガスアトマイズ法やロール急冷法等によって水素吸蔵合金の粒子を得ることができる。

そして、上記の第2工程において、上記の水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中において処理すると、水素吸蔵合金の粒子の表面における酸化物の被膜が除去されて、水素吸蔵合金の粒子の表面に活性な金属ニッケルNiや金属コバルトCoが出現する。

ここで、この第2工程において、水素吸蔵合金の粒子を処理する酸性溶液としては、例えば、塩酸、硝酸、リン酸等を用いることができる。

そして、このような酸性溶液中において水素吸蔵合金の粒子を処理するにあたり、この酸性溶液のpH値が小さくなり過ぎると、水素吸蔵合金の粒子の酸化が急激に生じ、水素吸蔵合金の粒子の表面におけるニッケルやコバルトも溶解されるようになる。一方、酸性溶液のpH値が大きいと、水素吸蔵合金の粒子の表面における酸化物の被膜が十分に除去されなくなる。このため、この酸性溶液の初期におけるpH値を0.7~2.0の範囲にすることが好ましい。

また、このように水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中において処理するにあたっては、この酸性溶液中にニッケル化合物やコバルト化合物を添加させることが好ましい。ここで、酸性溶液中に添加させるニッケル化合物と

しては、例えば、塩化ニッケル NiCl_2 、水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等を用いることができ、またコバルト化合物としては、例えば、塩化コバルト CoCl_2 、水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等を用いることができる。

そして、このように酸性溶液中にニッケル化合物やコバルト化合物を添加させて水素吸蔵合金の粒子を処理すると、酸性溶液中に添加したニッケル化合物やコバルト化合物が金属ニッケルや金属コバルトに還元され、このように還元された金属ニッケルや金属コバルトが水素吸蔵合金の表面に析出して、水素吸蔵合金の粒子の表面に活性な金属ニッケルや金属コバルトが多く出現するようになる。

ここで、酸性溶液中に添加させるニッケル化合物やコバルト化合物の添加量が少ないと、水素吸蔵合金の表面に析出する金属ニッケルや金属コバルトの量が少なくなつて、水素吸蔵合金の粒子の表面に活性な金属ニッケルや金属コバルトを多く出現させることができなくなる一方、これらの添加量が多くなり過ぎると、水素吸蔵合金の粒子の表面に析出する金属ニッケルや金属コバルトの量が過剰になって、水素吸蔵合金の粒子の表面が酸化されやすくなるため、酸性溶液中に添加させるニッケル化合物やコバルト化合物の添加量を、水素吸蔵合金の粒子に対して 0.3 ~ 5.0 重量% の範囲にすることが好ましい。

そして、このように水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中において処理した後、上記の第3工程に示すように、この水素吸蔵合金の粒子を水素雰囲気中で水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結させると、この水素吸蔵合金の粒子の表面における酸化物が還元されると共に、水素吸蔵合金の粒子に含まれるマンガン Mn が水素吸蔵合金の粒子の表面に移動する。なお、上記のような組成を有する水素吸蔵合金の粒子の融点は、一般に $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 、詳しくは $1180^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ の範囲であり、この融点より低い温度で熱処理させるようにする。

そして、上記のように水素吸蔵合金の粒子の表面に移動したマンガン Mn は、水素吸蔵合金の粒子の表面における金属ニッケルや金属コバルトより酸化されやすく、水素吸蔵合金の粒子の表面においてこのマンガンが先に酸化されて、金属ニッケルや金属コバルトが再酸化されるのが防止されるようになる。なお、水素吸蔵合金の粒子の表面におけるマンガンやマンガンの酸化物は、この水素吸蔵合金の粒子を用いた水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池に使用した場合、このアルカリ蓄電池におけるアルカリ電解液中で次第に溶解し、水素吸蔵合金の粒子の表面における活性を損なうことはない。

また、上記のように第 2 工程において、水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中において処理した後、第 3 工程において、この水素吸蔵合金の粒子を水素雰囲気中で水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結させると、第 1 図に示すように、水素吸蔵合金の粒子 1 の表面に、内部のバルク領域 1 a に比べてニッケル原子、コバルト原子、マンガン原子の存在比率が大きくなった表面領域 1 b が形成されると共に、水素吸蔵合金の粒子 1 相互がその表面領域 1 b において融着し、水素吸蔵合金の粒子 1 相互間の接触抵抗が低減される。

そして、このようにして得た水素吸蔵合金の粒子を導電性芯体に充填させてアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を作製する。

また、このように作製したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を負極に用いてアルカリ蓄電池を得ると、水素吸蔵合金の表面に活性な金属ニッケルや金属コバルト等が多く出現して、水素吸蔵合金の初期における活性度が十分に向上され、初期における電池容量が高くなると共に、上記のように水素吸蔵合金の粒子相互がその表面領域において融着して、水素吸蔵合金の粒子相互間の接触抵抗が低減され、アルカリ蓄電池における高率放電特性も向上する。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法によって製造した水素吸蔵合金の状態を示した概略説明図である。

第2図は、この発明の実施例及び比較例において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例のものが優れている点を明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

(実施例1～10)

これらの実施例においては、前記の第1工程に示すように、水素吸蔵合金の粒子を作製するにあたり、Laが25重量%、Ceが50重量%、Prが7重量%、Ndが18重量%の割合になった希土類元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)と、純度99.9%のNiとCoとMnとAlとを、1.0:3.1:0.9:0.6:0.4のモル比で混合し、これをアルゴン雰囲気のアーク溶解炉で溶解させた後、これを自然放冷して、組成式 $MmNi_{3.1}Co_{0.9}Mn_{0.6}Al_{0.4}$ で表される水素吸蔵合金のインゴットを作製した。そして、この水素吸蔵合金のインゴットを空气中で機械的に粉碎して分級し、平均粒径が $80\mu m$ になった水素吸蔵合金の粒子を得た。

次に、前記の第2工程に示すように、この水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理するにあたり、酸性溶液に塩酸水溶液を用い、この塩酸水溶液

中にニッケル化合物である塩化ニッケル NiCl_2 を、水素吸蔵合金の粒子に対して下記の表 1 に示すように 0 重量% ~ 10.0 重量% の割合で含有させると共に、この塩酸水溶液の pH を 1.0 に調整し、この塩酸水溶液中に上記の水素吸蔵合金の粒子をそれぞれ攪拌しながら 30 分間浸漬させて処理し、その後、このように処理した各水素吸蔵合金の粒子を吸引濾過し、これを水洗して乾燥させた。

そして、このように酸性溶液中で処理した各水素吸蔵合金の粒子を、前記の第 3 工程に示すように、水素雰囲気下で融点以下の温度で熱処理して焼結するにあたっては、上記の各水素吸蔵合金の粒子を水素雰囲気下において 600℃ で 6 時間焼結させて、実施例 1 ~ 10 の各水素吸蔵合金の粒子を得た。なお、上記の各水素吸蔵合金の粒子の融点は約 1200℃ であった。

(比較例 1)

この比較例 1 においては、上記の実施例 1 ~ 10 における第 1 工程と同様にして作製した組成式 $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ で表される水素吸蔵合金の粒子を用いるようにした。

そして、この水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理するにあたり、塩酸水溶液中にニッケル化合物である塩化ニッケル NiCl_2 を添加させず、pH を 0.3、液温を 25℃ にした塩酸水溶液中において上記の水素吸蔵合金の粒子を攪拌しながら 30 分間浸漬させて処理し、その後、このように処理した水素吸蔵合金の粒子を吸引濾過し、これを水洗して乾燥させた。

次いで、このように処理した水素吸蔵合金の粒子を、上記実施例 1 ~ 10 の場合と同様に、水素雰囲気下において 600℃ で 6 時間焼結させて、比較例 1 の水素吸蔵合金の粒子を得た。

そして、上記のようにして得た実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 の各水素吸蔵合金の粒子について、それぞれ表面領域における各原子の存在比率 (atm%) と、内部のバルク領域における各原子の存在比率 (atm%) と

を、走査透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析計とを用いて測定した。

そして、実施例1～1.0及び比較例1の各水素吸蔵合金の粒子について、その表面領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和 a (atm%)と、バルク領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和 b (atm%)を求めて、それぞれ a/b の値を算出し、その結果を下記の表1に合わせて示した。なお、上記の実施例1の水素吸蔵合金の粒子においては、表面領域におけるニッケル原子の存在比率が70.7 atm%、コバルト原子の存在比率が16.7 atm%、マンガン原子の存在比率が4.6 atm%で、これらの和 a は92.0 atm%であった。一方、バルク領域におけるニッケル原子の存在比率が51.7 atm%、コバルト原子の存在比率が15.1 atm%、マンガン原子の存在比率が9.9 atm%で、これらの和 b は76.7 atm%であり、 a/b の値が1.20になっていた。

次に、上記のようにして得た実施例1～1.0及び比較例1の各水素吸蔵合金の粒子を用いて水素吸蔵合金電極を作製するようにした。

ここで、水素吸蔵合金電極を作製するにあたっては、実施例1～1.0及び比較例1の各水素吸蔵合金の粒子を100重量部、結着剤であるポリエチレンオキサイド(PEO)の5重量%水溶液を20重量部の割合で混合して各ペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施したパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に塗着させて充填し、これを室温で乾燥させた後、所定の寸法に切断して、各水素吸蔵合金電極を作製した。

そして、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用する一方、正極に焼結式ニッケル極を使用し、セパレータに耐アルカリ性の不織布を用いると共に、アルカリ電解液として30重量%の水酸化カリウム水溶液を使用し、第2図に示すように、AAサイズで電池容量が1000mAhになった正極支配型の各アルカリ蓄電池を作製した。

ここで、上記の各アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、第2図に示すように、正極11と負極12との間にセパレータ13を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶14内に収容させた後、この電池缶14内に上記のアルカリ電解液を注液して封口した。なお、正極11を正極リード11aを介して正極蓋15に接続させると共に、負極12を負極リード12aを介して電池缶14に接続させ、電池缶14と正極蓋15とを絶縁パッキン16により電氣的に分離させるようにした。また、上記の正極蓋15と正極外部端子17との間にコイルスプリング18を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング18が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

そして、上記の実施例1～10及び比較例1の各水素吸蔵合金の粒子を用いて作製した各アルカリ蓄電池について、それぞれ初期放電容量(mAh)と高率放電容量(mAh)を求め、その結果を下記の表1に合わせて示した。

ここで、初期放電容量を求めるにあたっては、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池を、常温下において電流値0.2Cで6時間充電した後、電流値0.2Cで1.0Vまで放電させて、1サイクル目の放電容量を測定し、これを初期放電容量とした。

また、高率放電容量を求めるにあたっては、上記のようにして初期放電容量を求めた後、上記の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池についてそれぞれ3サイクルの充放電を行い、その後、常温下において電流値0.2Cで6時間充電した後、電流値6.0Cの高い電流で1.0Vまで放電させて、その放電容量を測定し、これを高率放電容量とした。

(表 1)

	酸性溶液		a/b	初期放電 容量 (mAh)	高率放電 容量 (mAh)
	pH	NiCl ₂ 含有量			
実施例 1	1.0	無添加	1.20	730	730
実施例 2	1.0	0.3 重量%	1.21	810	800
実施例 3	1.0	0.5 重量%	1.22	820	815
実施例 4	1.0	0.7 重量%	1.23	830	830
実施例 5	1.0	1.0 重量%	1.24	830	835
実施例 6	1.0	2.0 重量%	1.26	840	835
実施例 7	1.0	3.0 重量%	1.27	840	840
実施例 8	1.0	5.0 重量%	1.28	820	835
実施例 9	1.0	7.0 重量%	1.29	780	775
実施例 10	1.0	10.0 重量%	1.29	770	760
比較例 1	0.3	無添加	1.14	670	690

この結果、水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理する前記の第 2 工程において、ニッケル化合物である塩化ニッケル NiCl₂ を水素吸蔵合金の粒子に対して 0 重量%～10.0 重量%の割合で含有させると共に pH を 1.0 に調整した塩酸水溶液中において水素吸蔵合金の粒子を処理するようにした実施例 1～10 の各水素吸蔵合金の粒子は、表面領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和 a (atm%) と、バルク領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和 b (atm%) との比 (a/b) が 1.20 以上になっており、また塩酸水溶液中に含有させる塩化ニッケル NiCl₂ の量が多

くなるに連れてこの a/b の値が増加した。

一方、水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理するにあたり、ニッケル化合物である塩化ニッケル $NiCl_2$ を添加させず、 pH を 0.3 に調整した塩酸水溶液中において水素吸蔵合金の粒子を処理した比較例 1 の水素吸蔵合金の粒子においては、この塩酸水溶液により水素吸蔵合金の粒子の内部まで溶解され、上記の a/b の値が 1.14 と低くなっていた。

そして、 a/b の値が 1.20 以上になった実施例 1～10 の各水素吸蔵合金の粒子を用いて作製した各アルカリ蓄電池は、 a/b の値が 1.14 と低い比較例 1 の水素吸蔵合金の粒子を用いて作製したアルカリ蓄電池に比べて、初期放電容量及び高率放電容量が大きくなっていた。特に、塩酸水溶液中に含有させる塩化ニッケル $NiCl_2$ の量を水素吸蔵合金の粒子に対して 0.3 重量%～5.0 重量%の割合にした塩酸水溶液を用いて処理した実施例 2～8 の各水素吸蔵合金の粒子を用いたアルカリ蓄電池においては、初期放電容量が 810mAh～840mAh、高率放電容量が 800mAh～840mAh と高い値を示し、水素吸蔵合金の粒子を塩酸水溶液中で処理するにあたっては、 $NiCl_2$ を水素吸蔵合金の粒子に対して 0.3 重量%～5.0 重量%の範囲で添加させることが好ましかった。

なお、上記の実施例 1～10 においては、前記の第 2 工程における酸性溶液に塩酸水溶液を使用したか、硝酸やリン酸等の水溶液を用いた場合にも同様の効果が現れ、また塩酸水溶液に塩化ニッケル $NiCl_2$ を含有させるようにしたが、水酸化ニッケル $Ni(OH)_2$ 等の他のニッケル化合物や、塩化コバルト $CoCl_2$ や水酸化コバルト $Co(OH)_2$ 等のコバルト化合物を含有させた場合にも同様の効果が現れた。

(実施例 11～15)

これらの実施例 11～15 においても、上記の実施例 1～10 における第 1 工程と同様にして作製した組成式 $MmNi_{3.1}Co_{0.9}Mn_{0.6}Al_{0.4}$ で表される水素吸蔵合金の粒子を用いるようにした。

そして、前記の第2工程に示すように、この水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理するにあたり、上記の実施例7の場合と同様に、塩酸水溶液中にニッケル化合物である塩化ニッケル NiCl_2 を水素吸蔵合金の粒子に対して3.0重量%の割合で含有させる一方、この塩酸水溶液のpHを、下記の表2に示すように0.3~3.0の範囲で変更させ、それ以外については、上記の実施例1~10の場合と同様にして、水素吸蔵合金の粒子を塩酸水溶液中で処理した。

そして、このように酸性溶液中で処理した各水素吸蔵合金の粒子を、前記の第3工程に示すように、水素雰囲気下で融点以下の温度で熱処理して焼結するにあたっては、上記の実施例1~10の場合と同様に、各水素吸蔵合金の粒子を水素雰囲気下において600℃で6時間焼結させた。

そして、このようにして得た実施例11~15の各水素吸蔵合金の粒子についても、上記の実施例1~10の場合と同様にして、それぞれその表面領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和a (atm%)と、バルク領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和b (atm%)を求めて、それぞれa/bの値を算出し、その結果を上記の実施例7のものと合わせて下記の表2に示した。

また、上記のようにして得た実施例11~15の各水素吸蔵合金の粒子を用い、上記の実施例1~10の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この各水素吸蔵合金電極を用いてAAサイズで電池容量が1000mAhになった正極支配型の各アルカリ蓄電池を作製した。

そして、これらの各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例1~10の場合と同様にして、それぞれ初期放電容量(mAh)と高率放電容量(mAh)を求め、その結果を上記の実施例7のものと合わせて下記の表2に示した。

(表 2)

	酸性溶液		a/b	初期放電 容量 (mAh)	高率放電 容量 (mAh)
	pH	NiCl ₂ 含有量			
実施例 11	0.3	3.0 重量%	1.20	770	780
実施例 12	0.5	3.0 重量%	1.22	790	795
実施例 13	0.7	3.0 重量%	1.25	830	840
実施例 7	1.0	3.0 重量%	1.27	840	840
実施例 14	2.0	3.0 重量%	1.25	830	835
実施例 15	3.0	3.0 重量%	1.20	790	795

この結果、水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理する前記の第 2 工程において、ニッケル化合物である塩化ニッケル NiCl_2 を水素吸蔵合金の粒子に対して 3.0 重量%の割合で含有させると共に pH を 0.3 ~ 3.0 の範囲に調整した塩酸水溶液中において水素吸蔵合金の粒子を処理するようにした実施例 7, 11 ~ 15 の各水素吸蔵合金の粒子は、表面領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和 a (atm%) と、バルク領域におけるニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との存在比率の和 b (atm%) との比 (a/b) が何れも 1.20 以上になっており、特に、pH が 1.0 の塩酸水溶液を用いて処理した実施例 7 の水素吸蔵合金の粒子において、上記の a/b の値が 1.27 と最大になっていた。これは、塩酸水溶液の pH 値が低すぎると、表面領域におけるニッケル原子やコバルト原子も溶解されるようになり、表面領域におけるニッケル原子やコバルト原子の量が少なくなる。一方、塩酸水溶液の pH が高くなると、水素吸蔵合金の粒子の表面における酸化物の被膜が十分に除去されなくなるためであると考えられる。

そして、上記の実施例 11～15 の各水素吸蔵合金の粒子を用いて作製した各アルカリ蓄電池も、前記の比較例 1 の水素吸蔵合金の粒子を用いて作製したアルカリ蓄電池に比べて初期放電容量及び高率放電容量が大きくなっていた。特に、塩酸水溶液の pH を 0.7～2.0 の範囲にして処理した実施例 13, 7, 14 の各水素吸蔵合金の粒子を用いたアルカリ蓄電池においては、初期放電容量が 830 mAh～840 mAh、高率放電容量が 835 mAh～840 mAh と高い値を示し、水素吸蔵合金の粒子を塩酸水溶液中で処理するにあたっては、その pH を 0.7～2.0 の範囲にして処理することが好ましかった。

なお、上記の実施例 11～15 においても、前記の第 2 工程における酸性溶液に塩酸水溶液を使用したか、硝酸やリン酸等の水溶液を用いた場合にも同様の効果が現れ、また塩酸水溶液に塩化ニッケル NiCl_2 を含有させるようにしたが、水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等の他のニッケル化合物や、塩化コバルト CoCl_2 や水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等のコバルト化合物を含有させた場合にも同様の効果が現れた。

また、上記の各実施例においては、前記の第 1 工程において水素吸蔵合金の粒子を作製するにあたり、アルゴン雰囲気のアーク炉で作製して水素吸蔵合金の塊を粉砕して得た水素吸蔵合金の粒子を作製するようにしたが、ガスアトマイズ法やロール急冷法によって水素吸蔵合金の粒子を作製することもでき、このようにガスアトマイズ法やロール急冷法によって得た焼結し易い水素吸蔵合金の粒子を用いた場合にも同様の効果が現れた。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びこの発明のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法によって得られたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金においては、水素吸蔵合金の粒子の表面に活性な金属ニッケルや金属コバルトが多く出現すると共に、この活性な

金属ニッケルや金属コバルトが再酸化されるのが抑制され、またこの水素吸蔵合金の粒子相互がその表面領域において融着されるようになる。

このため、このような水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、水素吸蔵合金の初期における活性度が高くなって、このアルカリ蓄電池における初期の電池容量が向上すると共に、水素吸蔵合金の粒子相互間の接触抵抗が低減され、アルカリ蓄電池における高率放電特性も向上した。

請求の範囲

1. CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl、銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たすこと特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

2. CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl、銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金の粒子を得る第1工程と、上記の水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理する第2工程と、酸性溶液中で処理した水素吸蔵合金の粒子を、水素雰囲気中でこの水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結する第3工程とを行い、表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合に、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たす水素吸蔵合金を製造することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

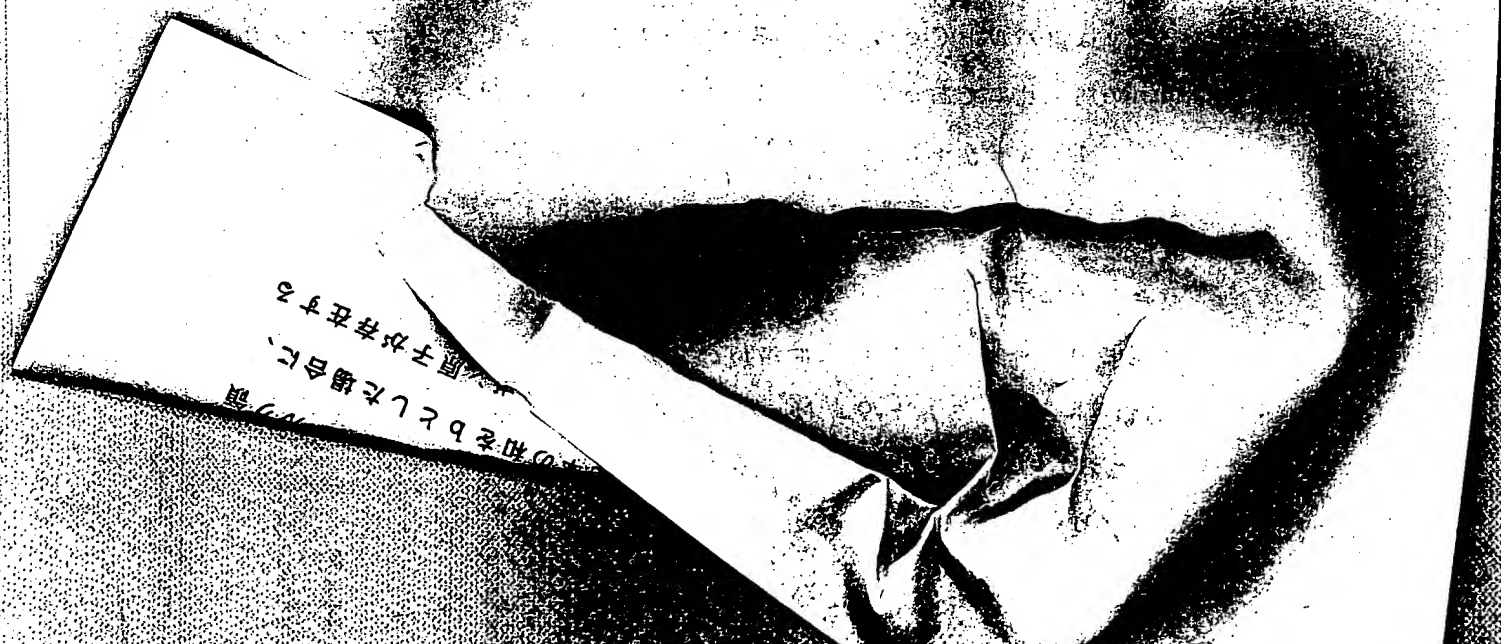
3. 請求の範囲第2項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第2工程における酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

4. 請求の範囲第3項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させるにあたり、その添加量を水素吸蔵合金の粒子に対して0.3～5.0重量%の範囲になるようにしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

5. 請求の範囲第2項に記載したアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第2工程における酸性溶液のpHを0.7～2.0の範囲にしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

6. 請求の範囲第1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が導電性芯体に充填されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

7. 請求の範囲第1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を導電性芯体に充填させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。



補正書の請求の範囲

[1999年11月4日(04.11.99)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1及び2は補正された;新しい請求の範囲8-10が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

請求の範囲

1. (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}$ (式中、MはアルミニウムAl、銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、焼結された表面領域と、この表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在していること特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

2. (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}$ (式中、MはアルミニウムAl、銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金の粒子を得る第1工程と、上記の水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理する第2工程と、酸性溶液中で処理した水素吸蔵合金の粒子を、水素雰囲気中でこの水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結する第3工程とを行い、焼結された表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合に、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在する

3. 請求の範囲第2項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第2工程における酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

4. 請求の範囲第3項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させるにあたり、その添加量を水素吸蔵合金の粒子に対して0.3～5.0重量%の範囲になるようにしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

5. 請求の範囲第2項に記載したアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第2工程における酸性溶液のpHを0.7～2.0の範囲にしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

6. 請求の範囲第1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が導電性芯体に充填されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

7. 請求の範囲第1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を導電性芯体に充填させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

補正書の請求の範囲

[1999年11月4日(04.11.99)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1及び2は補正された;新しい請求の範囲8-10が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

請求の範囲

1. (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-z}$ (式中、MはアルミニウムAl, 銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$) で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、焼結された表面領域と、この表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在していること特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。
2. (補正後) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-z}$ (式中、MはアルミニウムAl, 銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$) で表される水素吸蔵合金の粒子を得る第1工程と、上記の水素吸蔵合金の粒子を酸性溶液中で処理する第2工程と、酸性溶液中で処理した水素吸蔵合金の粒子を、水素雰囲気中でこの水素吸蔵合金の粒子の融点以下の温度で熱処理して焼結する第3工程とを行い、焼結された表面領域とこの表面領域に被覆されたバルク領域とを有し、表面領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi、Co、Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合に、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在する

水素吸蔵合金を製造することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

3. 請求の範囲第2項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第2工程における酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

4. 請求の範囲第3項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、酸性溶液中にニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を添加させるにあたり、その添加量を水素吸蔵合金の粒子に対して0.3～5.0重量%の範囲になるようにしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

5. 請求の範囲第2項に記載したアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金の製造方法において、前記の第2工程における酸性溶液のpHを0.7～2.0の範囲にしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

6. 請求の範囲第1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が導電性芯体に充填されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

7. 請求の範囲第1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を導電性芯体に充填させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

8. (追加) CaCu_5 型の結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ (式中、MはアルミニウムAl, 銅Cuから選択される少なくとも一種の元素、xはニッケルNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルトCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガンMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ で、前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x + y + z \leq 5.4$) で表され、融点が1100℃以上のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、焼結された表面領域と、この表面領

域に被覆されたバルク領域とを有し、この表面領域とバルク領域とにおいて組成が異なり、表面領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率の和をa、バルク領域におけるNi, Co, Mnの各原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ の条件を満たし、かつ表面領域にマンガン原子が存在していること特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

9. (追加) 請求の範囲第8項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が導電性芯体に充填されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

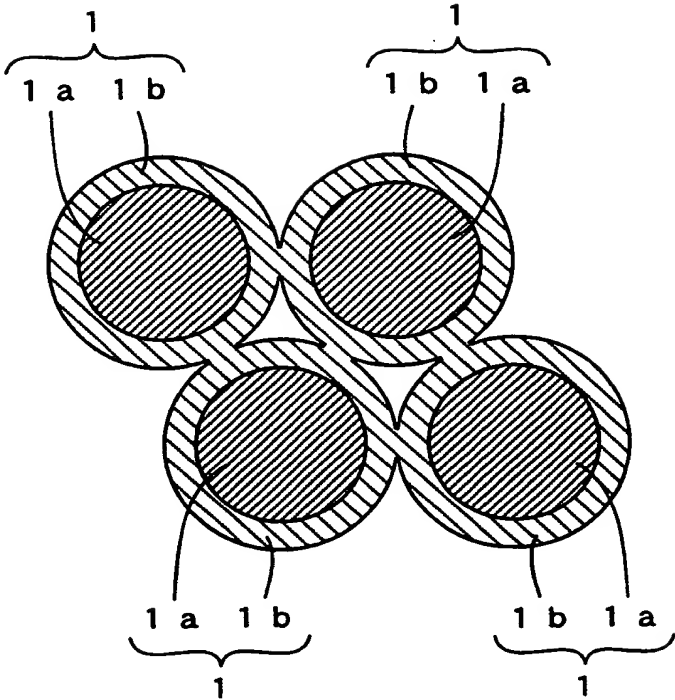
10. (追加) 請求の範囲第8項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を導電性芯体に充填させることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

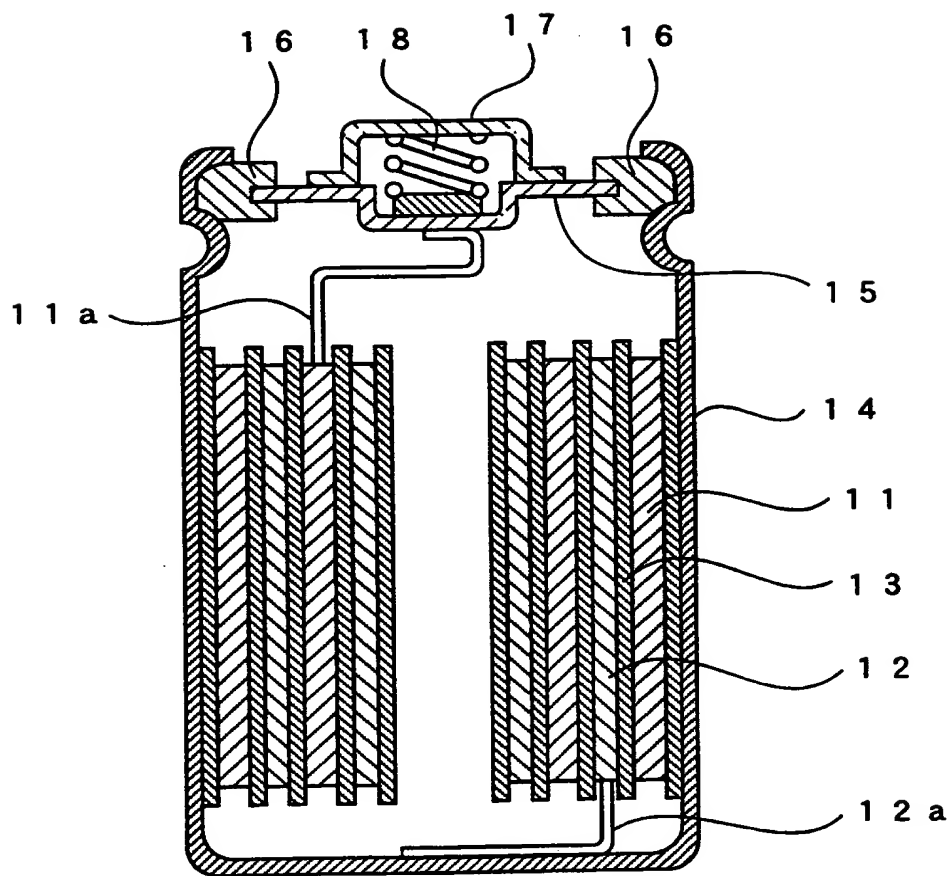
請求の範囲第 1 項及び第 2 項については、補正により、水素吸蔵合金の表面領域が焼結されている点と、この表面領域にマンガン原子が存在している点とを明確にした。なお、これらの点については明細書中の実施例等において明確に記載している。

追加した請求の範囲第 8 項においては、上記の補正した請求の範囲第 1 項のものに加えて、水素吸蔵合金の融点が 1100℃以上である点を明確にした。なお、このような点については明細書第 6 頁第 25 行～第 27 行に記載している。

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP99/03234

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl.⁶ H01M4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl.⁶ H01M4/24-4/26, 4/38

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku-Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 10-106557, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24. 04. 98), Claims 1, 3 ; Par. Nos. [0021] to [0038] (Family: none)	1, 6, 7 2-5
X Y	JP, 10-21907, A (Chuo Denki Kogyo K.K.), 23 January, 1998 (23. 01. 98), Claim 2 ; Par. Nos. [0012] to [0014], [0021], [0025] to [0029], [0076] (Family: none)	1, 6, 7 2-5
Y	JP, 10-149824, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 2 June, 1998 (02. 06. 98), Claims 1, 2, 4, 5, Par. Nos. [0011], [0038], [0039] (Family: none)	1-7
Y	JP, 8-287909, A (Varta Batterie AG.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Claims & EP, 736919, A1 & DE, 19512841, A1 & US, 5738953, A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 14 September, 1999 (14. 09. 99)

 Date of mailing of the international search report
 28 September, 1999 (28. 09. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-213319, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15. 08. 97), Claims (Family: none)	1-7
X Y	JP, 9-63573, A (Toyoda Automatic Loom Works, Ltd.), 7 March, 1997 (07. 03. 97), Claims 1, 5 ; Par. No. [0007] ; Examples 5 to 9 (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4
X Y	JP, 9-237628, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 9 September, 1997 (09. 09. 97), Claims 1, 3 ; Par. Nos. [0014], [0027] ; Tables 1, 2, 3 (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4
X Y	JP, 10-50309, A (Yuasa Corp.), 20 February, 1998 (20. 02. 98), Claims ; Par. Nos. [0016] to [0019] (Family: none)	1, 6, 7 2-5
X Y	JP, 9-330713, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 December, 1997 (22. 12. 97), Claim 1 ; Par. Nos. [0008], [0013] to [0015] (Family: none)	1, 6, 7 2-5
P, X	JP, 10-162820, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 June, 1998 (19. 06. 98), Claims 1, 4, 6 ; Par. Nos. [0026] to [0029], [0055] (Family: none)	1-7
X Y	WO, 97/50135, A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 December, 1997 (31. 12. 97), Full text (Family: none)	1, 6, 7 2-5